

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 04-323207

(43)Date of publication of application : 12.11.1992

(51)Int.Cl.

C08F 10/00  
C08F 4/651  
C08F 12/04  
C08F 36/00

(21)Application number : 03-094295

(71)Applicant : SUMITOMO CHEM CO LTD

(22)Date of filing : 24.04.1991

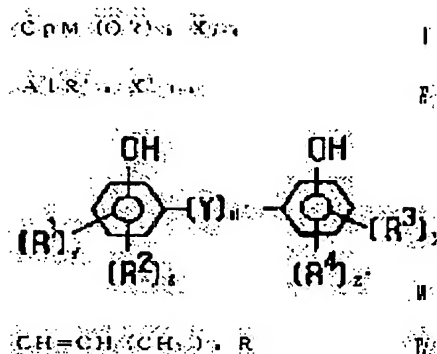
(72)Inventor : KAKUGO MASAHIRO  
MIYATAKE TATSUYA  
MIZUNUMA KOJI  
WATANABE KAZUHIRO

## (54) POLYMERIZATION CATALYST AND PRODUCTION OF POLYMER USING THE CATALYST

## (57)Abstract:

PURPOSE: To provide a polymerization catalyst composed of a transition metal compound containing cyclopentadienyl group, an aluminoxane or its mixture with an organic Al compound and a bisphenol compound, exhibiting high catalytic activity at low temperature and giving a polymer having high molecular weight.

CONSTITUTION: A polymer is produced by polymerizing an unsaturated compound of formula IV (R is H, alkyl, aryl, etc.; n is 0-10) in the presence of a polymerization catalyst composed of (A) a transition metal compound having cyclopentadienyl group and expressed by formula I (Cp is cyclopentadienyl, etc.; M is transition metal such as Ti, Zr and Hf; R is 1-20C hydrocarbon group; n is 0 or 1-3; X is halogen), (B) an aluminoxane produced by the reaction of a trialkylaluminum with water or a mixture of the aluminoxane and an Al compound of formula II (R' is 1-10C alkyl; X' is halogen) and (C) an organic compound having two or more hydroxyl groups and expressed by formula III (Y is 1-20C hydrocarbon group, O, S, etc.; R1 to R4 are 1-20C hydrocarbon group, OH, halogen, etc.; n' is 0 or integer; y, y', z and z' are 0 or 1-4), etc.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision  
of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's  
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平4-323207

(43) 公開日 平成4年(1992)11月12日

(51) Int.Cl. <sup>5</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 F 10/00	M J H	9053-4 J		
4/651	M F G	9053-4 J		
12/04	M J T	7211-4 J		
36/00	M P S	8416-4 J		

審査請求 未請求 請求項の数6(全 7 頁)

(21) 出願番号	特願平3-94295	(71) 出願人	000002093 住友化学工業株式会社 大阪府大阪市中央区北浜4丁目5番33号
(22) 出願日	平成3年(1991)4月24日	(72) 発明者	角五 正弘 千葉県市原市姉崎海岸5の1 住友化学工業株式会社内
		(72) 発明者	宮竹 達也 千葉県市原市姉崎海岸5の1 住友化学工業株式会社内
		(72) 発明者	水沼 考二 千葉県市原市姉崎海岸5の1 住友化学工業株式会社内
		(74) 代理人	弁理士 諸石 光▲ひろ▼ (外1名) 最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 重合触媒及びそれを用いた重合体の製造方法

(57) 【要約】

【目的】遷移金属化合物とアルミノオキサンまたはアルミノオキサンと有機アルミニウム化合物との混合物と少なくとも2個の水酸基を有する有機化合物からなる新規な重合触媒及び当該触媒を用いたオレフィン、芳香族ビニル、ジエン化合物等の重合体の製造方法を提供する。

【構成】触媒成分(A)：シクロペンタジエニルチタニウムトリクロリド

触媒成分(B)：アルミノオキサン

触媒成分(C)：2, 2'-ジヒドロキシ-3, 3'-ジ-tert-ブチル-5, 5'-ジメチルジフェニルスルフィド

よりなる重合触媒及び当該触媒を用いたオレフィン、芳香族ビニル、ジエン化合物の重合体の製造方法。

【効果】特に低温において高活性を示す重合触媒であり、当該触媒を用いて得られた重合体は高い分子量を有する。

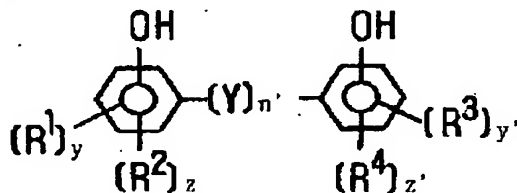
## 【特許請求の範囲】

【請求項1】触媒成分(A)：一般式  $C_p M(OR)_n X_{3-n}$  (式中、 $C_p$ はシクロペンタジエニル基またはその誘導体、 $M$ はTi、Zr、Hfから選ばれる遷移金属、 $R$ は炭素数1～20の炭化水素基、 $n$ は0、1、2、3、から選ばれる数、 $X$ はハロゲン原子を表す)で表される遷移金属化合物、

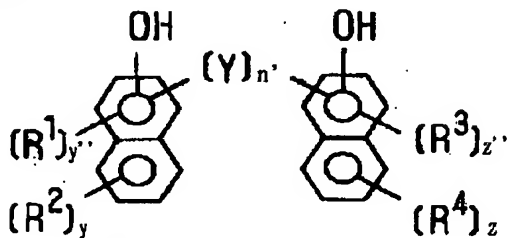
触媒成分(B)：トリアルキルアルミニウムと水との反応によって得られるアルミノオキサン、または上記アルミノオキサンと一般式  $AlR'_n X'_{3-n}$  (式中、 $R'$ は炭素数1～10のアルキル基、 $X'$ はハロゲン原子、 $n$ は0、1、2、3、から選ばれる数を表す)で表されるアルミニウム化合物の混合物及び、

触媒成分(C)：化1または化2で表される少なくとも2個の水酸基を有する有機化合物、

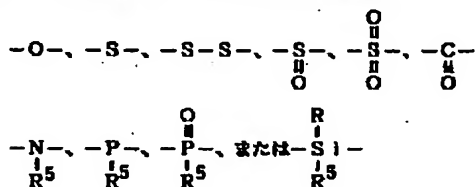
【化1】



【化2】



(式中、 $Y$ は炭素数1～20の炭化水素基、



( $R^5$ は水素又は炭素数1～6の炭化水素基を表す)を表す。ここに $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ および $R^4$ は炭素数1～20の炭化水素基、水酸基、ニトロ基、ニトリル基、ヒドロカルビロキシ基又はハロゲン原子を表す。この場合 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ および $R^4$ は同一であっても異なってもよい。 $n$ は0又は1以上の整数であり、単位 $Y$ の繰り返し回数を表す。又 $y$ 、 $y'$ 、 $y''$ 、 $z$ 、 $z'$ および $z''$ は芳香族環に結合している置換基の数を表す。 $y$ 、 $y'$ 、 $z$ 、および $z'$ は0又は1から4までの整数、 $y''$ 、 $z''$ は0又は1から2までの整数を表す)からなる重合触媒。

【請求項2】請求項1記載の触媒成分(A)、(B)、(C)からなる重合触媒を用いた、一般式  $CH=CH$  50

$(CH_2)_n R$

(但し、 $n=0\sim 10$ の整数、 $R$ は水素原子、アルキル基、アルキレン基またはアリール基を示す)で表される化合物の重合体の製造方法。

【請求項3】請求項2において、触媒成分(A)と触媒成分(C)をあらかじめ反応させ、当該反応物と触媒成分(B)からなる重合触媒を用いた、一般式  $CH=CH(CH_2)_n R$

(但し、 $n=0\sim 10$ の整数、 $R$ は水素原子、アルキル基、アルキレン基またはアリール基を示す)で表される化合物の重合体の製造方法。

【請求項4】一般式  $CH=CH(CH_2)_n R$

(但し、 $n=0\sim 10$ の整数、 $R$ は水素原子、アルキル基、アルキレン基またはアリール基を示す)で表される化合物がオレフィン化合物である請求項2または3記載の重合体の製造方法。

【請求項5】一般式  $CH=CH(CH_2)_n R$

(但し、 $n=0\sim 10$ の整数、 $R$ は水素原子、アルキル基、アルキレン基またはアリール基を示す)で表される化合物が芳香族ビニル化合物である請求項2または3記載の重合体の製造方法。

【請求項6】一般式  $CH=CH(CH_2)_n R$

(但し、 $n=0\sim 10$ の整数、 $R$ は水素原子、アルキル基、アルキレン基またはアリール基を示す)で表される化合物がジエン化合物である請求項2または3記載の重合体の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明はシクロペンタジエニル基またはその誘導体を有する遷移金属化合物とアルミノオキサンまたはアルミノオキサンと有機アルミニウム化合物との混合物と少なくとも2個の水酸基を有する有機化合物からなる新規な重合触媒及びその重合触媒を用いた重合体の製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】従来、一般式  $CH=CH(CH_2)_n R$

(但し、 $n=0\sim 10$ の整数、 $R$ は水素原子、アルキル基、アルキレン基またはアリール基を示す)で表されるオレフィン、芳香族ビニル、ジエン系モノマー等の重合体の製造方法としては、ラジカル重合、カチオン重合、アニオン重合およびチーグラー・ナッタ触媒を用いる配位アニオン重合など種々の方法が知られている。チーグラー・ナッタ触媒系としては一般に、三塩化チタンを主成分とする固体チタン化合物と有機アルミニウム化合物からなる触媒系、または塩化マグネシウムに四塩化チタンを担持した固体と有機アルミニウム化合物からなる触媒系が知られている。一方、チタン、ジルコニウム、ハフニウム等のメタロセン化合物とアルミノオキサンからなる重合触媒を用いる方法も提案されている(特開昭5

3

8-19309号公報)。しかしこの方法では得られた重合体の分子量が低い等の欠点があった。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】かかる現状に鑑み、本発明は、特定の構造を有する遷移金属化合物とアルミノオキサンまたはアルミノオキサンと有機アルミニウム化合物との混合物からなる低温重合で高活性を示す新規な重合触媒、および当該触媒を使用する高い分子量を有する一般式  $\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_n$ 。R (但し、 $n=0\sim10$ の整数、Rは水素原子、アルキル基、アルキレン基またはアリール基を示す) で表される化合物の重合体の製造方法を提供することを目的とする。

【0004】

【課題を解決するための手段】すなわち本発明は、  
触媒成分(A)：一般式  $\text{C}_p\text{M}(\text{OR})_3$ 。X<sub>3-1</sub>。(式中、C<sub>p</sub>はシクロペンタジエニル基またはその誘導体、MはTi、Zr、Hfから選ばれる遷移金属、Rは炭素数1~20の炭化水素基、nは0、1、2、3、から選ばれる数、Xはハロゲン原子を表わす) で表される遷移金属化合物、

触媒成分(B)：トリアルキルアルミニウムと水との反応によって得られるアルミノオキサンまたは上記アルミノオキサンと一般式  $\text{AlR}'_3$ 。X'<sub>3-1</sub>。(式中、R'は炭素数1~10のアルキル基、X'はハロゲン原子、nは0、1、2、3、から選ばれる数) で表されるアルミニウム化合物の混合物及び、

触媒成分(C)：化1、または化2で表される少なくとも2個の水酸基を有する有機化合物からなる触媒、および当該触媒を使用した一般式  $\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_n$ 。R (但し、 $n=0\sim10$ の整数、Rは水素原子、アルキル基、アルキレン基またはアリール基を示す) で表されるオレフィン、芳香族ビニルまたはジエン化合物等の重合体を製造する方法であり、さらには、触媒成分(A)と触媒成分(C)をあらかじめ反応させ、当該反応物と触媒成分(B)からなる重合触媒を用いた、当該化合物の重合体の製造方法に係わるものである。

【0005】以下、本発明の内容を詳細に説明する。本発明で触媒成分(A)として使用される一般式  $\text{C}_p\text{M}(\text{OR})_3$ 。X<sub>3-1</sub>。(式中、C<sub>p</sub>はシクロペンタジエニル基またはその誘導体、MはTi、Zr、Hfから選ばれる遷移金属、Rは炭素数1~20の炭化水素基、nは0、1、2、3、から選ばれる数、Xはハロゲン原子を表す。) で表される遷移金属化合物の具体例としては、シクロペンタジエニルチタニウムトリクロリド、ペンタメチルシクロペンタジエニルチタニウムトリクロリド、インデニルチタニウムトリクロリド、フルオレニルチタニウムトリクロリド、シクロペンタジエニルジルコニウムトリクロリド、ペンタメチルシクロペンタジエニルジルコニウムトリクロリド、インデニルジルコニウムトリクロリド、フルオレニルジルコニウムトリクロリド、シ

4

クロペンタジエニルハフニウムトリクロリド、ペンタメチルシクロペンタジエニルハフニウムトリクロリド、インデニルハフニウムトリクロリド、フルオレニルハフニウムトリクロリド、シクロペンタジエニルチタニウムトリエトキシド、ペンタメチルシクロペンタジエニルチタニウムトリエトキシド、インデニルチタニウムトリエトキシド、フルオレニルチタニウムトリエトキシド、シクロペンタジエニルジルコニウムトリエトキシド、ペンタメチルシクロペンタジエニルジルコニウムトリエトキシド、インデニルジルコニウムトリエトキシド、フルオレニルジルコニウムトリエトキシド、シクロペンタジエニルハフニウムトリエトキシド、ペンタメチルシクロペンタジエニルハフニウムトリエトキシド、インデニルハフニウムトリエトキシド、フルオレニルハフニウムトリエトキシド等が例示される。

【0006】触媒成分(B)のアルミノオキサンはアルミニウム化合物の重合体であり、一般式  $\text{AlRa}(\text{AlRaO})_2$ 。A1Ra (線状化合物) 及び/又は  $(\text{AlRaO})_{n+1}$  (環状化合物) として存在する。

20 式中Raは例えば、メチル、エチル、プロピル、ブチル、ペンチルなどの炭素数1~10のアルキル基であり、特にメチル、エチル基が好ましい。nは1以上の整数であり、特に1~40が好ましい。アルミノオキサンは各種の一般的方法により得られる。例えば、適当な炭化水素溶媒に溶解させたトリアルキルアルミニウムを水と接触させて合成することができる。この場合水は穏和な条件でアルミニウム化合物と接触させることが好ましい。また、水の蒸気をアルミニウム化合物の溶液と接触させる方法、アルミニウム化合物の溶液に水を飽和させた有機溶剤を徐々に滴下する方法などがある。また、硫酸銅水和物 ( $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ) もしくは、硫酸アルミニウム水和物 ( $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ ) とアルミニウム化合物を反応させる方法もある。通常、トリメチルアルミニウム及び水からアルミノオキサンを合成する場合、線状化合物と環状化合物が同時に得られる。反応モル比は、好ましくはアルミニウム化合物1モルに対して、等モルの水になるように選ばれる。次に、アルミノオキサンと混合して用いられる一般式  $\text{AlR}'_3$ 。X'<sub>3-1</sub>。(式中、R'は炭素数1~10のアルキル基、X'はハロゲン原子、nは0、1、2、3、から選ばれる数) で表されるアルミニウム化合物の具体例としては、メチルアルミニウムジクロリド、エチルアルミニウムジクロリド、n-プロピルアルミニウムジクロリド、エチルアルミニウムセスキクロリド、ジメチルアルミニウムクロリド、ジエチルアルミニウムクロリド、ジ-n-プロピルアルミニウムクロリド、トリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、エチルジシクロヘキシルアルミニウム、トリフェニルアルミニウム、ジエチルアルミニウムハイドライド、ジイソブチルアルミニウムハイドライド、ジエ

5

チルアルミニウムブロミド、ジエチルアルミニウムアイオダイド、塩化アルミニウム、臭化アルミニウム、などをあげることができる。このうちジエチルアルミニウムクロリド、エチルアルミニウムセスキクロリドはこの中でも特に好ましい結果を与える。

【0007】本発明で触媒成分(C)として使用される化1または化2で表される少なくとも2個の水酸基を有する有機化合物のYで表される炭素数1~20の炭化水素基としては、メチレン、エチレン、トリメチレン、プロピレン、ジフェニルメチレン、イソプロピリデン、エチリデン、*n*-プロピリデン、イソプロピリデン、*n*-ブチリデン、イソブチリデン基等が例示される。この中でもメチレン、エチレン、エチリデン、イソプロピリデン、イソブチリデン基が好適に使用される。ここに*n*'は0または1以上の整数であり、単位Yの繰返し回数を表し、特に0または1が好ましい結果を与える。またR<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>およびR<sup>4</sup>は炭素数1~20の炭化水素基、水酸基、ニトロ基、ニトリル基、ヒドロカルピロキシ基又はハロゲン原子を表す。炭素数1~20の炭化水素基としては、メチル、エチル、*n*-プロピル、イソプロピル、*n*-ブチル、イソブチル、*t*-ブチル、*n*-アミル、イソアミル、*n*-ヘキシル、*n*-ヘプチル、*n*-オクチル、*n*-デシル、*n*-ドデシル等のアルキル基、フェニル、ナフチル等のアリール基、シクロヘキシル、シクロペンチル等のシクロアルキル基、プロベニル等のアリル基、ベンジル等のアラルキル基が例示される。この中でも炭素数1~10のアルキル基が好適に使用される。*y*、*y*'、*y*"、*z*、*z*'、*z*"は芳香族環に結合している置換基の数を表し、*y*、*y*'、*z*、*z*'は0または1から4までの整数、*y*"、*z*"は0または1から2までの整数を表す。触媒成分(C)の具体例としては、例えば、2,2'-ビフェニルジオール、1,1'-ビ-2-ナフトール、2,2'-ジヒドロキシ-6,6'-ジメチルビフェニル、4,4',6,6'-テトラ-*t*-ブチル-2,2'-メチレンジフェノール、4,4'-ジメチル-6,6'-ジ-*t*-ブチル-2,2'-メチレンジフェノール、4,4',6,6'-テトラメチル-2,2'-イソブチリレンジフェノール、2,2'-ジヒドロキシ-3,3'-ジ-*t*-ブチル-5,5'-ジメチルジフェニルスルフィド、2,2'-ジヒドロキシジフェニルエーテル、2,2'-ジヒドロキシ-3,3'-ジ-*t*-ブチル-5,5'-ジメチルジフェニルエーテル、2,2'-ジヒドロキシジフェニルフェニルフォスフィン、2,2'-ジヒドロキシ-3,3'-ジ-*t*-ブチル-5,5'-ジメチルジフェニルフェニルフォスフィン等が例示できる。

【0008】一般式  $\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_n$ 、R (但し、*n*=0~10の整数、Rは水素原子、アルキル基、アルキレン基またはアリール基を示す)で表されるオレフィン、芳香族ビニル、ジエン化合物等の重合に、これら触媒系を適用する場合は、触媒成分(C)は重合に供する前に、あらかじめ触媒成分(A)と反応させて用い

6

ることができる。触媒成分(A)と(C)の反応は-20~200℃の温度で、炭化水素溶媒、ハロゲン化炭化水素溶媒、あるいはエーテルなどの極性溶媒中で行うことができる。触媒成分(C)は直接反応に用いてもよいが、触媒成分(A)がハロゲン含有遷移金属化合物の場合には、反応中に発生するハロゲン化水素を捕獲する目的で、反応系にアンモニア、ピリジンまたはアルキルアミン等を添加することも可能である。この場合、析出したハロゲン化水素含有化合物を除去した後重合に供することが好ましい。また、あらかじめ触媒成分(C)を金属ナトリウム等のアルカリ金属または水素化リチウム等のアルカリ金属の水素化物との反応により金属アルコラート、金属ナフトラート等を合成し本反応に供してもよい。この場合、析出したアルカリ金属塩を除去した後に重合に供することが好ましい。さらには、触媒成分(A)がヒドロカルピロキシ基を含有する場合には、あらかじめ触媒成分(C)を酢酸等のカルボン酸と反応させエステル化合物として本反応に供することも可能である。なお、遷移金属化合物と少なくとも2個の水酸基を有する有機化合物の反応では、該有機化合物の少なくとも2個の水酸基が同一の遷移金属原子と結合した形態を有する化合物が生成していると考えられる。各触媒成分の添加量は例えば溶媒重合の場合には、触媒成分(A)は遷移金属原子として $10^{-10} \sim 10^3 \text{ mmol/l}$ 、好ましくは $10^{-7} \sim 10^3 \text{ mmol/l}$ 、触媒成分(B)は触媒成分(A)に対して、アルミニウム原子/遷移金属原子として1~100000、好ましくは10~10000、触媒成分(C)は触媒成分(A)の遷移金属原子に対して0.01~4(モル比)で使用できる。

【0009】一般式  $\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_n$ 、R (但し、*n*=0~10の整数、Rは水素原子、アルキル基、アルキレン基またはアリール基を示す)で表されるオレフィン、芳香族ビニル、ジエン化合物等の具体例としては、オレフィン系モノマーとしてエチレン、プロピレン、ブテン-1、4-メチルペンテン-1、ヘキセン-1、オクテン-1、ビニルシクロヘキサン等、芳香族ビニルモノマーとして、スチレン、*o*-メチルスチレン、*m*-メチルスチレン、*p*-メチルスチレン、*o*、*p*-ジメチルスチレン、*o*-エチルスチレン、*m*-エチルスチレン、*p*-エチルスチレン、*o*-クロルスチレン、*p*-クロルスチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン等、ジエン系モノマーとして、1,3-ブタジエン、イソプレン、1,4-ペンタジエン、1,5-ヘキサジエン、1,6-ヘプタジエン、1,7-オクタジエン、1,9-デカジエン、シクロヘキサジエン、ノルボルナジエン等が例示される。これらの化合物は単独に重合もしくは2種類以上の共重合に用いることができるが、本発明は上記化合物に限定されるべきものではない。本発明の重合触媒を用いた重合方法も特に限定されるべきものではないが、例えば、ブタ

ン、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン等の脂肪族炭化水素溶媒、ベンゼン、トルエン等の芳香族炭化水素溶媒、または、メチレンクロリド等のハロゲン化炭化水素溶媒を用いた溶媒重合、溶液重合、またモノマーを溶媒とする塊状重合等が可能であり、また、連続重合、回分式重合のどちらも可能である。重合温度は $-50 \sim 200^{\circ}\text{C}$ の範囲を取り得るが、特に $-20 \sim 120^{\circ}\text{C}$ の範囲が好ましく、重合圧力は常圧 $\sim 60 \text{ kg/cm}^2 \text{ G}$ が好ましい。重合時間は一般的には目的とするポリマーの種類、反応装置により適宜決定されるが、5分間 $\sim 4$  10 0時間の範囲を取り得る。

#### 【0010】

【実施例】次に本発明の実施例をあげ、本発明の有する効果を具体的に説明するが、本発明はこれらによって限定されるものではない。実施例における重合体の分子量およびポリマー構造は、次のごとき測定方法によった。

(1) 分子量：ゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)を用いて算出した。GPCはウォーターズ製150C型を用いた。測定は $140^{\circ}\text{C}$ で、溶媒として $\alpha$ -ジクロロベンゼンを用いた。カラムはShodex 80M/Sカラムを3本用いた。検量線作成用ポリスチレンは分子量範囲500から $6.8 \times 10^5$ の単分散標準ポリスチレン14種類を用いた。分子量はポリスチレン換算の平均分子量よりユニバーサル法で求めた重量平均分子量で示した。

(2) 重合体の構造：日本電子製FX-100スペクトロメーターを用い $135^{\circ}\text{C}$ で測定した $^{13}\text{C}$ NMRスペクトルより求めた。なお重合体は $\alpha$ -ジクロロベンゼンに溶解した。

#### 【0011】実施例1

##### (1) 触媒成分(B)の合成

攪拌機を備えた内容積1lのフラスコをアルゴンで置換した後、トルエン700mlとトリメチルアルミニウム48mlを採り、内温を $5^{\circ}\text{C}$ に冷却した。攪拌を行いながら、6時間で8mlの水をアルゴンと共に吹き込んだ。吹き込み終了後、室温にして30時間攪拌を続けた。その後減圧下で溶媒を除去し、30gのメチルアルミノオキサンを得た。なお、以下の実施例にはこのアルミノオキサンを使用した。

##### (2) 触媒成分(A)と触媒成分(C)の反応

攪拌機、滴下ロート、還流コンデンサーを備えた内容積100mlのフラスコをアルゴンで置換した後、トルエン30mlとシクロペンタジエニルチタニウムトリクロリド5.2mmolを投入し $20^{\circ}\text{C}$ に保った。次に、滴下ロートよりトルエンと2,2'-ジヒドロキシ-3,3'-ジ-*t*-ブチル-5,5'-ジメチルジフェニルスルフィド5.2mmolからなる溶液を1時間かけて滴下した。その後5日間攪拌を続け、赤褐色の沈澱を濾過により回収し、トルエンで2回洗浄した後、乾燥して2.2gの反応物を得た。

#### (3) プロピレンの重合

##### (a) プロピレンの重合-1

内容積130mlのオートクレーブをアルゴン置換した後、トルエン3mlおよびメチルアルミノオキサン150mgと(2)で得た固体0.5mgを仕込み10分間攪拌した後、プロピレン30gを仕込んだ。 $30^{\circ}\text{C}$ に昇温し1時間攪拌を続け、過剰のプロピレンを放出した後n-ブタノールを加え重合を停止した。重合体は1N-HCl/メタノール液で洗浄した後、メタノールで洗浄し、乾燥した。得られた重合体は0.7gであった。重合体は結合の乱れの多い非晶性の重合体で分子量は約200万であった。

##### (b) プロピレンの重合-2

重合温度を $-40^{\circ}\text{C}$ にした以外は、(a)と同様に行った。得られた重合体は0.3gであった。この重合体の分子量は約200万で、非晶性であった。

##### (c) プロピレンの重合-3

有機アルミニウム成分としてメチルアルミノオキサンとエチルアルミニウムセスキクロライドの混合物(A1比で9:1)を使用した以外は、(3)と同様の操作を行った。重合体は1N-HCl/メタノール液で洗浄した後、メタノールで洗浄し、乾燥した。得られた重合体は0.8gであった。この重合体の分子量は約150万で結合の乱れの多い非晶性の重合体であった。

#### (4) スチレンの重合

##### (a) スチレンの重合-1

内容積100mlのフラスコをアルゴン置換した後、トルエン30mlおよび(2)で得た固体を5mgとメチルアルミノオキサン280mgを仕込み、攪拌溶解した。 $80^{\circ}\text{C}$ に昇温しスチレン30mlを加え重合を開始した。1時間後n-ブタノールを加え重合を停止した。重合体は1N-HCl/メタノール液で洗浄した後、メタノールで洗浄し、乾燥した。得られた重合体は、2.2gであった。この重合体の分子量は約4万でシンジオタクチックポリスチレンであった。

##### (b) スチレンの重合-2

有機アルミニウム成分として、メチルアルミノオキサンとトリメチルアルミニウムの混合物(A1比で8:2)を使用した以外は、(4)と同様の操作を行った。重合体は1N-HCl/メタノール液で洗浄した後、メタノールで洗浄し、乾燥した。得られた重合体は2.1gであった。この重合体の分子量は約4万でシンジオタクチックポリスチレンであった。

#### (5) 1,3-ブタジエンの重合

内容積100mlのフラスコをアルゴン置換した後、トルエン30mlおよび(2)で得た固体を5mgとメチルアルミノオキサン300mgを仕込み10分間攪拌した。 $40^{\circ}\text{C}$ に昇温後、1,3-ブタジエンによって0.3 $\text{Kg/cm}^2 \text{ G}$ に保圧し、1時間攪拌重合した。n-ブタノールを添加し重合を停止した。重合体は1N-HCl/

メタノール液で洗浄した後、メタノールで洗浄し、乾燥した。得られた重合体は、0.5gであった。この重合体の分子量は約140万でシス型のポリブタジエンであった。

#### (6) 1, 5ヘキサジエンの重合

内容積100mlのフラスコをアルゴン置換した後、トルエン27mlおよび(2)で得た固体を5mgとメチルアルミノオキサン290mgを仕込み、攪拌溶解した。40℃に昇温し1, 5ヘキサジエン3mlを加え重合を開始した。1時間後n-ブタノールを加え重合を停止した。重合体は1N-HCl/メタノール液で洗浄した後、メタノールで洗浄し、乾燥した。得られた重合体は、0.1gであった。この重合体の分子量は約9万で1, 2重合、環化重合あるいは両重合で生成した複雑な構造の重合体であった。

#### 【0012】実施例2

##### (1) 触媒成分(A)と触媒成分(C)の反応

攪拌機、滴下ロート、還流コンデンサーを備えた内容積100mlのフラスコをアルゴンで置換した後、トルエン50mlとフルオレニルチタニウムトリクロリド1.2mmolを投入し25℃に保った。次に、滴下ロートよりトルエンと2,2'-ジヒドロキシ-3,3'-ジ-tert-ブチル-5,5'-ジメチルジフェニルスルフィド1.2mmolから成る溶液を1時間かけて滴下した。その後、副生するHClガスを系外に除きながら60℃で70時間攪拌を続けた。赤褐色の沈澱を濾別し、トルエンで2回洗浄した後、乾燥して0.45gの反応物を回収した。

##### (2) プロピレンの重合

内容積130mlのオートクレーブをアルゴン置換した後、トルエン5mlおよびメチルアルミノオキサン170mgと(1)で得た固体5mgを仕込み10分間攪拌した後、プロピレン30gを仕込んだ。40℃に昇温し1時間攪拌を続け、過剰のプロピレンを放出した後n-ブタノールを加え重合を停止した。重合体を1N-HCl/メタノール液で洗浄した後、メタノールで洗浄し、乾燥した。得られた重合体は4.5gであった。重合体は結合の乱れの多い非晶性のポリプロピレンで分子量は約300万であった。

##### (3) スチレンの重合

内容積100mlのフラスコをアルゴン置換した後、トルエン30mlおよび(2)で得た固体を5mgとメチルアルミノオキサン310mgを仕込、攪拌溶解した。80℃に昇温しスチレン30mlを加え重合を開始した。1時間後n-ブタノールを加え重合を停止した。重合体は1N-HCl/メタノール液で洗浄した後、メタノールで洗浄し、乾燥した。得られた重合体は3.8gであった。この重合体の分子量は約12万でシンジオタクチックポリスチレンであった。

##### (4) 1, 3ブタジエンの重合

内容積100mlのフラスコをアルゴン置換した後、トルエン30mlおよび(2)で得た固体を5mgとメチルアルミノオキサン290mgを仕込み10分間攪拌した。40℃に昇温後、1, 3ブタジエンによって0.3Kg/cm<sup>2</sup>に保圧し、1時間攪拌重合した。n-ブタノールを添加し重合を停止した。重合体は1N-HCl/メタノール液で洗浄した後、メタノールで洗浄し、乾燥した。得られた重合体は、0.3gであった。この重合体の分子量は約86万でシス型のポリブタジエンであった。

#### (5) 1, 5ヘキサジエンの重合

内容積100mlのフラスコをアルゴン置換した後、トルエン27mlおよび(2)で得た固体を5mgとメチルアルミノオキサン290mgを仕込、攪拌溶解した。40℃に昇温し1, 5ヘキサジエン3mlを加え重合を開始した。1時間後n-ブタノールを加え重合を停止した。重合体は1N-HCl/メタノール液で洗浄した後、メタノールで洗浄し、乾燥した。得られた重合体は1.2gであった。この重合体は140℃o-ジクロロベンゼンにほとんど不溶であった。

#### 【0013】比較例1

実施例1の(2)触媒成分(A)と触媒成分(C)の反応において、シクロペンタジエニルチタニウムクロリドの代わりにシクロペンタジエニル基のないチタニウムクロリドを用いて反応した。この反応物の固体を用いて実施例1(3)(a)と同じプロピレンの-40℃における重合を行った。重合体は極く微量しか得られなかった。

#### 【0014】比較例2

実施例1の(2)触媒成分(A)と触媒成分(C)の反応物の代わりに、ジシクロペンタジエニルハフニウムジクロリド0.1mgを用いた以外は、実施例1(3)(a)と同じプロピレンの-40℃における重合を行った。得られた重合体の分子量は約7万で非晶性のポリプロピレンであった。

#### 【0015】

【発明の効果】本発明による、新規な触媒系即ち一般式  $CpM(OR)_2X_2$  で示される遷移金属化合物、アルミノオキサンあるいはアルミノオキサンとアルミニウム化合物との混合物、および少なくとも2個の水酸基を有する有機化合物からなる触媒系は特に低温において高活性を示し、一般式  $CH=CH(CH_2)_n$  (但し、 $n=0\sim10$ の整数、Rは水素原子、アルキル基、アルキレン基またはアリール基を示す)で表されるオレフィン、芳香族ビニル、ジエン系モノマー等の高分子量の重合体を得ることができる。

#### 【図面の簡単な説明】

【図1】発明の理解を助けるためのフローチャート図である。



【図1】

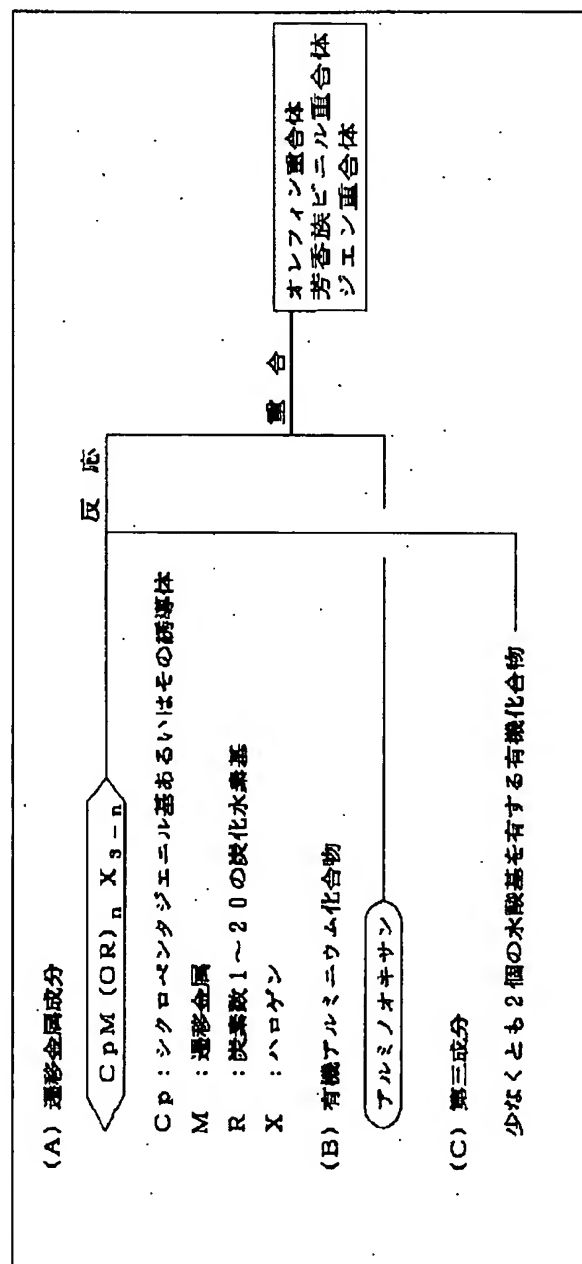


図 1

フロントページの続き

(72)発明者 渡辺 一弘  
 千葉県市原市姉崎海岸5の1 住友化学工業株式会社内

# IDS REFERENCES



FOR